

DE3508600

Publication Title:

Process for the production of resin-impregnated substrates for use in the production of laminates for printed circuits, and preregs and laminates produced thereby

Abstract:

Abstract of DE3508600

A process for the production of resin-impregnated substrates for use in the production of laminates for printed circuits, where the substrate is impregnated with a solution containing epoxy resins, phenol compounds, curing agents, accelerators, novolak and solvents, and is pressed to give the prepreg, and to laminates and multi layers produced therefrom. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3508 600 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 35-08 600.9
㉑ Anmeldetag: 11. 3. 85
㉒ Offenlegungstag: 11. 9. 86

⑤① Int. Cl. 4:
H05K 1/03

C 08 L 63/00
C 08 L 61/10
C 08 J 5/24
B 32 B 27/38
B 32 B 15/08

DE 3508 600 A 1

Behördeneigentlich

⑦① Anmelder:
Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE

⑦② Vertreter:
Müller-Gerbes, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 5300 Bonn

⑦③ Erfinder:
Franz, Arnold, Dipl.-Ing.; Stein, Werner, 5210
Troisdorf, DE; Szemkus, Dieter, 5203 Much, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen und danach hergestellte Prepregs und Lamine

Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen, wobei das Substrat mit einer Lösung, enthaltend Epoxidharze, Phenolverbindungen, Härter, Beschleuniger, Novolak sowie Lösungsmittel imprägniert wird und zum Prepreg verpreßt wird, sowie hieraus hergestellte Lamine und Multilayer.

DE 3508 600 A 1

Bonn, den 8.3.85

PH 8506

1

P a t e n t a n s p r ü c h e

5

10

15

20

25

30

35

1. Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen, wobei das Substrat mit einer etwa 40 bis 80%, vorzugsweise 50 bis 70% Lösung, enthaltend Epoxidharze, Phenolharze, Novolak, Härter und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert und bei Temperaturen von etwa 130° bis 220° C während etwa 3 bis 15 min. zum Prepreg mit halb ausgehärteten B-Zustand vorgetrocknet wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Imprägnierlösung auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze

0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung

10 bis 20 Gew.-Teile Härter

6 bis 16 Gew.-Teile Novolak

0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger

verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Beschleuniger 1 bis 5 Gew.-Teile polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Beschleuniger 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile tertiäre Amine, wie Benzyldimethylamin oder Imidazole, wie 2-Ethyl-4-methylimidazol der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Novolak auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger

- 1 als 2 % verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als
Epoxyharze Bisphenol-A-Epoxyharz, Bisphenol-F-
5 Epoxyharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxidierte
zweiwertige Phenole, epoxidierter Phenol-Novolak
oder epoxidierter Kresol-Novolak oder Mischungen
hieraus verwendet werden.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß Epoxyharze und
bromierte Bisphenol-A-Epoxyharze mit einem Brom-
gehalt von etwa 40 bis 45 % im Verhältnis 40 zu 60
bis 60 zu 40 verwendet werden.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6;
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als
Phenolverbindung zweiwertige Phenole, insbesondere
Bisphenol-A und / oder Tetrabrombisphenol-A ver-
wendet werden.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als
Härter aromatische Diamine, insbesondere Diamino-
diphenylsulfon verwendet werden.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als
Lösungsmittel für die Harz-Härter-Mischung aromati-
sche Lösungsmittel wie Xylol, Toluol und Ethyl-
benzol, oder Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon,
Diacetonalkohol sowie Glykolether oder Mischungen
30 hiervon verwendet werden.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als
Substrat textile Flächegebilde auf Basis von
Glasfasern mit einem Flächengewicht von 25 bis
250 g/m² eingesetzt werden.

- 3 -

- 1 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet;
daß als Imprägnierlösung auf 100 Gew.-Teile
Epoxidharze
- 5 12 bis 20 Gew.-Teile Härter
7 bis 12 Gew.-Teile Novolak auf Phenolbasis mit
einem Gehalt an freiem Phenol
von weniger als 2%
1 bis 3 Gew.-Teile Dimethylformamid als Be-
schleuniger
verwendet wird.
- 10 12. Prepreg hergestellt nach dem Verfahren nach einem
der Ansprüche 1 bis 11.
- 15 13. Ein- oder beidseitig mit Kupferfolie kaschiertes
Laminat hergestellt durch Verpressen bei Drucken
von 20 bis 100 bar unter Verwendung von Prepregs
nach Anspruch 12, mit einer Glasübergangstemperatur
T_g von mindestens 170° C.
- 20 14. Mehrschicht-Laminat hergestellt unter Verwendung
von Prepregs nach Anspruch 12 und Laminat nach
Anspruch 13 mit einer Glasübergangstemperatur T_g
von mindestens 170° C.
- 25 15. Ein- oder beidseitig mit Kupferfolie kaschiertes
Laminat hergestellt unter Verwendung von Prepregs
nach Anspruch 12 zumindest für die äußeren Lagen.
- 30 16. Mehrschicht-Laminat hergestellt unter Verwendung
von Prepregs nach Anspruch 12 und/oder Laminat
nach Anspruch 13 zumindest für die jeweils äußeren
Lagen.
- 35

PATENTANWÄLTIN
MARGOT MÜLLER-GERBES
DIPL.-ING.

3508600

4.

RHEINAUSTRASSE 30-32
D-5300 BONN 3
TELEFON 0228-460178
TELEX 8869264 PAT D

1

Bonn, 8.3.1985
PH 8506

DYNAMIT NOBEL AG
5210 Troisdorf

- 5 Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen und danach hergestellte Prepregs und Lamine.
- 10 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen, wobei das Substrat mit einer etwa 40 bis 80% vorzugsweise 50-70%igen Lösung, enthaltend Epoxidharze, Phenolharze, Novolak, Härter und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert und bei Temperaturen von etwa 130° - 220°C während etwa 3-15 Minuten zum Prepreg mit halb ausgehärteten B-Zustand vorgetrocknet wird. Aus diesen Prepregs werden dann unter Anwendung von Druck und Wärme und gegebenenfalls aufgelegten Kupferfolien die Lamine hergestellt und zu gedruckten Schaltungen weiterverarbeitet.
- 25 Nach der DE-AS 23 05 254, soll das Herstellen von Prepregs durch Erhöhung der Reaktivität der Harz-Härter-Mischung und Steigerung der Imprägniergeschwindigkeit wirtschaftlicher gemacht werden. Zu diesem Zweck wird vorgeschlagen,

- 2 -
5.

- 1 auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz Novolak in Mengen von 18 Gew.-Teilen der Imprägnierlösung zuzusetzen. Die hierbei erhaltenen Prepregs werden in üblichen Verfahren zu Schichtpreßstoffen verpreßt, die z.B. der international genormten G 11 Qualität entsprechen.
- 5 Eine Veränderung der mechanisch physikalischen Eigenschaften der unter Anwendung des Verfahrens nach der DE-AS 23 05 254 durch den Zusatz von Novolak hergestellten Prepregs und Lamine in gezielter Weise ist nicht offenbart bzw. hieraus bekannt.
- 10 Nach der EP-PS 00 27 568 wird ein Verfahren zum Herstellen von wärmefesten Schichtpreßstoffen mit hohen elektrischen Werten beschrieben, das sich durch die Verwendung spezieller Epoxidharze als Imprägnierharze für die Prepregs auszeichnet, wobei jedoch nur Glasübergangs-
- 15 temperaturen von etwa 126° C für aus solchen Prepregs durch Verpressen hergestellt Lamine erreicht werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Wärmefestigkeit von Schichtpreßstoffen für gedruckte Schaltungen über das bekannte Maß hinaus zu erhöhen, um die

20 gewünschten Genauigkeiten und geringe Fehlerquoten bei der Herstellung der gedruckten Schaltungen bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen und Löttemperaturen von 260°C und mehr durch erhöhte thermische Beständigkeit zu ermöglichen, d.h. insbesondere eine geringe Ausdehnung des

25 Lamines und hohe Haftkraft bei erhöhter Temperatur der Kupferfolie am Laminat zu gewährleisten.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe in überraschender Weise dadurch, daß für die Herstellung der Lamine Prepregs verwendet werden, für deren Herstellung als

30 Imprägnierlösung auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung, 10 bis 20 Gew.-Teile Härter, 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak und 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger verwendet werden.

- 6 -
- 3 -

- 1 Es war völlig unterwartet, daß der Zusatz von Novolak
die Eigenschaften der Prepregs im endausgehärteten
Zustand gerade in Bezug auf die Wärmefestigkeit wesent-
lich verbessert und hieraus
- 5 hergestellte Lamine eine Glasübergangstemperatur von
mindestens 170°C, bevorzugt mindestens 175°C erreichen.
Die gewünschte Reaktivität der Imprägnierlösung für ein
wirtschaftliches Verfahren kann ebenfalls eingestellt
werden. Desweiteren weisen Lamine hergestellt unter
10 Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Prepregs eine
erhöhte Schälfestigkeit zwischen Metallaufgabe, d.h.
Kupferfolie bei erhöhter Temperatur des Laminates auf,
ebenso ist die Chemikalienbeständigkeit verbessert.
- 15 Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
Novolake auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem
Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als
2% verwendet.
- 20 Bevorzugt werden Novolakharze mit einem Schmelzpunkt
im Bereich von 68 bis 78°C eingesetzt, die bei 150°C
eine Härungszeit von etwa 100 bis 200 sec aufweisen.
Besonders vorteilhaft läßt sich die Erfindung bereits
mit Novolak mit einem Gehalt an freiem Phenol von 1%
oder weniger durchführen.
- 25 Der Zusatz von Novolak zu der Imprägnierharzlösung
bewirkt offenbar eine höhere Vernetzungsdichte des
Prepregs bei der Vorvernetzung, die sich dann bei der
vollständigen Aushärtung beim Herstellen der aus den
Prepregs geschichteten Lamine in dem hohen Wert der
30 Glasübergangstemperatur der Lamine, die erzielt wer-
den, auswirkt. Hierbei wird gemäß der Erfindung ein
Maximum der Werte der Glasübergangstemperaturen im voll-
ausgehärteten Zustand bei einem Zusatz von 7 bis 12
Gew.-% Novolak, bezogen auf Epoxidharz erreicht, wobei
der Tg bis 190°C ansteigt, während bei Novolakanteilen
35 über 12 Gew.-% der Tg kontinuierlich abfällt, und mit
Novolakanteilen über 16 Gew.-% nicht mehr die gewünschte

- 4 - 7 -

hohe thermische Beständigkeit der Lamine erreichbar ist.

- 1 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Prepregs hergestellt werden, die bei der Weiterverarbeitung zu Schichtpreßstoffen der unterschiedlichsten Aufbauten unter vollständiger Aushärtung diesen eine bisher nicht
- 5 mögliche Wärmefestigkeit verleihen, die sich u.a. durch die sehr hohe erreichbare Glasübergangstemperatur bemerkbar macht. Hieraus resultieren für die mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten und zu
- 10 Laminen weiterverarbeiteten Prepregs weitere überraschend vorteilhafte Eigenschaften wie Erhalt einer erhöhten Haftkraft bei Löttemperaturen um und über 260°C, geringere Ausdehnung bei erhöhten Temperaturen, hohe thermische Beständigkeit (im Vergleich zu Laminen mit niedrigerer Glasübergangstemperatur) und hohe Chemi-
- 15 kalien- und Measling-Beständigkeit.

- 15 Geeignete Lösungsmittel für die Harz-Härtermischung sind aromatische Lösungsmittel wie Xylol, Toluol und Ethylbenzol, oder Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol sowie Glykolether wie
- 20 Äthylenglykolether, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykol-n-butylether, Diethylenglykolether, Diethylenglykol-n-butylether, Propylenglykolmethylether, Dipropylenglykolmethylether, und Mischungen hieraus. Auch halogenierte Lösungsmittel wie Trichlor-
- 25 ethylen und Methylenchlorid kommen in Frage.

- Geeignete Epoxiharze zur Verwendung mit der Erfindung sind Bisphenol-A-Epoxiharz, Bisphenol-F-Epoxiharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxidierter Phenol-Novolak, epoxidierte zweiwertige Phenole, und epoxidierter Kresol-Novolak oder auch Mischungen davon. Die Epoxid-
- 30 Äquivalent-Gewichte können hierbei zwischen etwa 180 bis über 400 betragen. Sofern die Schichtpreßstoffe flammfest ausgerüstet werden sollen, können z.B. bromierte Bisphenol-A-Epoxiharze mit einem Bromgehalt von etwa
- 35 40 - 45 % mit den Epoxiharzen im Verhältnis von 40 zu 60 bis 60 zu 40 eingesetzt werden.

- 1 Des weiteren ist es möglich zusätzlich zu den Epoxidharzen auch zweiwertige Phenolverbindungen, insbesondere Bisphenol-A und/oder Tetrabrombisphenol-A der Imprägnierlösung zuzugeben.
- 5 Als Härter kommen insbesondere aromatische Diamine, wie Diaminodiphenylsulfon zur Anwendung, die sich bei der Herstellung von Laminaten für die Herstellung gedruckter Schaltungen seit langem bewährt haben. Jedoch ist der Einsatz anderer geeigneter Härter, wie beispielsweise
- 10 in den eingangs zitierten Druckschriften aufgeführt, in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht ausgeschlossen. Vorzugsweise werden 15 bis 20 Gew.-Teile Härter auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze eingesetzt. Die Härter können auch gelöst in z.B. Aceton, Butanon,
- 15 Methylglykol werden.
- Die Harz-Härter-Lösung ohne Beschleuniger hat in der Regel, je nach Zusammensetzung, eine Reaktivität um etwa 500 sec. auf einer 170°C heißen Gelierzeitplatte gemessen. Es ist nun erwünscht, durch Zusatz von Be-
- 20 beschleuniger die Reaktivität der Imprägnierlösung auf etwa 150 bis 300 sec. bei Imprägniertemperaturen zwischen etwa 160° bis 220°C zu erhöhen. Ist die Imprägnierlösung bereits ausreichend reaktiv, z.B. bei Verwendung von hochfunktionellen Epoxidnovolaken, so entfällt der
- 25 Zusatz von Beschleuniger, das ist jedoch der Ausnahmefall.
- Als Beschleuniger werden üblicherweise tertiäre Amine, wie Benzyldimethylamin oder Imidazole, wie 2-Ethyl-4-Methylimidazol der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung bevorzugt in Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-Teilen
- 30 bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze zugegeben werden. Es hat sich jedoch überraschend herausgestellt, daß es auch möglich ist, die Reaktivität durch Zusatz geringer Mengen ausreichend polarer Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid in der
- 35 Funktion als Beschleuniger in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Mengen von 1 bis 5 Gew.-Teilen bezogen

- 9 -

1 auf 100 Gew.-Teile Epoxidharzeⁱⁿ der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung einzustellen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Harz-Härter-Mischung diese als Beschleuniger eingesetzten speziellen Lösungsmittel nicht als Lösungsmittel enthält, sondern andere Lösungsmittel.

5 Das Dimethylformamid beispielsweise, in der erfindungsgemäßen Verwendung von geringen Mengen als Beschleuniger, bewirkt beim Imprägnieren eine hohe Reaktivität, d.h. hohe Imprägniergeschwindigkeiten können realisiert werden, während beim späteren Verpressen des Prepregs zum
10 Laminat, dadurch, daß sich dieser Beschleuniger verflüchtigt, die Reaktivität wieder gesenkt ist, was sich günstig auf das Verpressen auswirkt.

Das Dimethylformamid als Beschleuniger, in geringen
15 Mengen eingesetzt, jedoch nicht als Lösungsmittel in großen Mengen, fördert offenbar die Vernetzungsreaktion der Epoxidharze zu höhermolekularen Harzen und gleichzeitig seitliche Kettenverzweigungsbildung, so daß eine höhere Vernetzungsdichte der Imprägnierharzlösung beim
20 Imprägnieren erzeugt wird, die sich dann positiv auf das spätere ausgehärtete Endprodukt auswirkt. Durch den geringfügigen Zusatz von Dimethylformamid wird eine besonders günstige Art der Vorvernetzung auch im Zusammenwirken mit dem Novolakzusatz während des Imprägnierens für das Prepreg erreicht. Dies alles zusammen
25 bewirkt dann das Erzielen hochtemperaturfester Lamine mit sehr hohen Glasübergangstemperaturen unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Prepregs.

Es ist natürlich auch möglich, der Imprägnierlösung
30 noch weitere Zusätze wie Farbstoffe oder Füllstoffe beizugeben.

Eine bevorzugte Ausbildung der Erfindung sieht den Einsatz eines Gemisches von im Verhältnis 1 zu 1 Epoxidharzen und
35 bromierten Epoxidharzen, Novolak auf Phenolharzbasis, Härter und Dimethylformamid als Beschleuniger vor. Eine

- 7 - 10.

- 1 bevorzugte Imprägnierlösung gemäß der Erfindung enthält auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 12 bis 20 Gew.-Teile Härter, 7 bis 12 Gew.-Teile Novolak auf Phenolbasis mit einem freien Gehalt an Phenol von weniger als 2%
5 und 1 bis 3 Gew.-Teile Dimethylformamid als Beschleuniger sowie anteilig Lösungsmittel ausgewählt aus den Lösungsmitteln gemäß Anspruch 9.

10 Als Substrate kommen bevorzugt textile Flächengebilde auf Basis von Glasfasern, wie Glasgewebe, Glasvliese, Glasmatten mit Flächengewichten von 25-250 g/m² zur Anwendung. Hiermit werden Prepregs hergestellt, die zur Weiterverarbeitung von Epoxidglaslaminaten verschiedener Aufbauten dienen, z.B. starre oder flexible Lamine und Multilayers.

- 15 Neben textilen Flächengebilden auf Glasfaserbasis können mit der Imprägnierharzlösung auf Gewebe oder Vliese z.B. auf Polyesterfaserbasis oder anderen Fasern imprägniert und zu Schichtpreßstoffen verpreßt werden.
20 Die Prepregs weisen üblicherweise nach der Imprägnierung und Vorhärtung in den B-Zustand einen Harzgehalt von etwa 37 bis 45 oder mehr % auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Prepregs können in üblichen Herstellungsverfahren zu Laminaten und Multi-
25 layern durch Verpressen unter Anwendung von Wärme und Druck weiterverarbeitet werden, wobei Temperaturen von etwa 160 bis 220°C und Drucke von etwa 20 bis 100 bar zur Anwendung kommen.

- 30 Erfindungsgemäß hergestellte Lamine unter Verwendung von Prepregs, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen eine Glasübergangstemperatur von mindestens 170°C, bevorzugt mindestens 175°C, auf. Die Glasübergangstemperatur wird hierbei anhand des Temperaturverlaufes des Schubmoduls, der nach DIN 53445 aus
35 Torsionsschwingungen ermittelt wird, für das ausgehärtete Harz gemessen.

- 8/- 11.

- 1 Mit der Erfindung können ebenfalls Mehrschichtslamine,
sogenannte Multilayer, mit einer Glasübergangstemperatur
von mindestens 170°C hergestellt werden, sofern Prepregs
und Lamine für den Aufbau des Multilayers verwendet
5 werden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her-
gestellt sind.

Es ist jedoch auch möglich, erfindungsgemäß hergestellte
Prepregs nur beispielsweise als äußere hochtemperaturfeste
10 Lagen von Laminen oder Mehrschichtlamine wie Multi-
layern zu verwenden, während die inneren Lagen beispiels-
weise aus etwas preiswerter hergestellten Prepregs z.B.
handelsübliche FR 4-Qualität aufgebaut sind. Üblicherweise
sind die Lamine ein- oder beidseitig mit Kupferfolie
in Dicken von 17 µm oder 35 µm kaschiert.

- 15 Die Erfindung wird nachfolgend an Beispielen näher er-
läutert.

Mit den in der Tabelle I in den Beispielen 1 bis 5
aufgeführten Imprägnierharzlösungen und Imprägnierdaten
20 wurden Prepregs mit vorgehärtetem B-Zustand hergestellt.
Für die Herstellung der Prepregs wurde ein Glasgewebe Typ
7628 mit einem Flächengewicht von 200 g/m² und Z 6040
Finish verwendet. Durch Zugabe eines Lösungsmittelgemisches
von Methylglykol und Aceton im Verhältnis von 3 zu 1
25 wurden jeweils etwa 65-%ige Harzlösungen hergestellt, d.h.
ca 65% Feststoffanteile in der Imprägnierlösung. Die
Beispiele 1 bis 3 stellen Ausführungen der Erfindung dar,
das Vergleichsbeispiel 4 ein handelsübliches Prepreg der
Qualität FR4 und Vergleichsbeispiel 5 ein Prepreg mit
30 erhöhtem Phenol-Novolakanteil nach dem Stand der Technik.
Die hergestellten Prepregs unterscheiden sich u.a. durch
den Harzfluß, siehe Tabelle I.

Aus den in Tabelle I aufgeführten Prepregs wurden dann
Lamine und Multilayer A bis E gemäß den in Tabelle II
35 aufgeführten Aufbau und Preßdaten in einer Etagenpresse

- 8 - 12.

- 1 hergestellt. Der Multilayer B enthält hierbei im Kern
ein beidseitig mit Cu-Leiterbild kaschiertes Laminat A
aus vier Prepregs gemäß Beispiel 1 Tabelle I und außen
jeweils zwei Prepregs 1 gemäß Tabelle I. Alle Lamine
5 und Multilayer A bis E sind beidseitig mit einer Kupfer-
folie von 35 μm kaschiert. A,B,E sind Lamine gemäß
Erfindung, C ein handelsübliches FR4 Laminat und D ein
Laminat gemäß Stand der Technik. In Tabelle III sind die
10 Prüfwerte einiger wichtiger Eigenschaften der Lamine
und Multilayer A bis E von Tabelle II zusammengestellt.
Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte A,B,E zeigen
wesentlich verbesserte Eigenschaften unter thermischer
Belastung einschließlich Haftkraft bei 260° C,
15 Pressure Cooker Test, thermische Ausdehnung und Löt-
badtemperatur von über 280° C und haben alle eine Glas-
übergangstemperatur T_g von 180° C verglichen mit den
Laminaten gemäß Stand der Technik C und D.
Die Beständigkeit gegen Lösemittel wie Methylenchlorid,
Polyethylenglykol, N-Methylpyrrolidon ist hervorragend.
20 Die elektrischen Eigenschaften sind die gleich guten wie
bei herkömmlichen FR4-Laminaten, das gilt auch für eine
sehr niedrige Feuchtigkeitsaufnahme. Auch die höchste
Brennbarkeitsklasse VO wird nach UL-94 erreicht.
Durch die geringe thermische Ausdehnung der erfindungs-
25 gemäßen Lamine werden Hülse- und Kupferfolienrisse
bei Temperaturschocks, denen die Lamine ausgesetzt
werden, verringert.
Der Pressur Cooker Test von Tabelle III wird bei La-
gerung im Wasserdampf 125° C, nach Entnahme 20 sec.
30 tauchen in Lötzinn durchgeführt. Angegeben wird die Zeit
im Wasserdampf, nach welcher die Proben im Lötzinn
keine Blasen zeigen.

In der Zeichnung wird die Erfindung noch näher erläu-
tert, es zeigen

35

Fig. 1

Darstellung der Haftkraft der La-
minate anhand des Temperaturverlaufes

- 10 - 13.

- 1 Fig. 2 Darstellung des Ausdehnungskoeffizienten der Lamine anhand des Temperaturverlaufes
- Fig. 3 Darstellung der absoluten Ausdehnung der Lamine anhand des Temperaturverlaufes
- 5 Fig. 4 und 5 Querschnitte durch verschiedene Laminataufbauten
- Fig. 6 Querschnitt durch einen möglichen Multilayeraufbau.
- 10 In der Figur 1 ist die Haftkraft, schematisiert, abhängig von der Temperatur für Laminat C mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 120°C und Laminat A mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 180°C dargestellt.
- 15 Der hohe T_g des Laminates A bewirkt eine entsprechende analoge Verschiebung des Erweichungszustandes entsprechend $T_g \text{ A-C}$, d.h. dem Differenzbetrag der Glasübergangstemperatur der Lamine A und C zu höheren Temperaturen, wobei zwar eine geringere Anfangshaftung
- 20 bei niedrigen Temperaturen des Laminates A vorhanden ist siehe Tabelle III, die jedoch durch eine höhere Resthaftigkeit bei hohen Temperaturen, d.h. Löttemperaturen ausgeglichen wird. Diese höhere Resthaftigkeit des Laminates A ist eine wertvolle Eigenschaft, die die höhere
- 25 thermische Beständigkeit ausmacht.
- Ebenso basiert auf der höheren Glasübergangstemperatur des Laminates A, wie in Figur 2 dargestellt, eine der Differenz der Glasübergangstemperaturen entsprechende Verschiebung des Ausdehnungskoeffizienten des Laminates
- 30 zu höheren Temperaturen. Dies hat dann in absoluter Ausdehnung nach Figur 3 betrachtet, erhebliche Vorteile für das Laminat A, da bei Löttemperaturen und Bearbeitungstemperaturen durch Bohren, Stanzen, etc. geringere thermische Ausdehnung des Laminates A im Vergleich zu
- 35 Laminat C auftritt, wodurch Kupferfolienrisse und andere Beschädigungen des Laminates seltener auftreten, d.h.

- 14 -

1 die Qualität wird verbessert und Ausschuß bei der Her-
stellung gedruckter Schaltungen verringert, siehe Werte
der Tabelle III. In der Figur 4 ist beispielhaft der
Aufbau eines Laminates 1 aus acht Prepregs 10 und ein-
5 seitiger Kupferfolienauflage 2 dargestellt. Hierbei
sind für ein Hochtemperaturlaminat alle acht Prepregs
von gleicher Qualität in erfindungsgemäßer Ausbildung
hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, z.B. aus
Kostengründen, innenliegende Prepregs mit einer preis-
10 werteren nicht erfindungsgemäßen, sondern herkömmlichen
Epoxidharzimprägnierlösung herzustellen, und nur die
jeweils äußersten oder zwei äußersten Lagen mit er-
findungsgemäßen Prepregs auszurüsten. In der Figur 5
ist ein solches symmetrisch aufgebautes Laminat 7
15 dargestellt, das erfindungsgemäße äußere Prepregs 10
und andere Kernprepregs 11 enthält.

In der Figur 6 ist einer von vielen möglichen Multilayer-Aufbauten gezeigt. Der Multilayer 3 enthält das
Kernlaminat 1, das beispielsweise ausschließlich aus
20 erfindungsgemäßen Prepregs oder aber nur aus herkömm-
lichen Prepregs oder gemischt, wie in Figur 5 gezeigt,
bestehen kann. Das Kernlaminat 1 ist dann beidseitig
mit weiteren Prepregs 10 erfindungsgemäßer Ausbildung
beschichtet und außenseitig mit Kupferfolie 2 abge-
25 deckt und zum Multilayer verpreßt. Auf dem Kernlaminat
1 sind die innenliegenden Leiterbilder 4 des Multilayers vorgesehen. Auch hier sind je nach gewünschtem
Multilayer Eigenschaftsbild Kombinationen verschiedener
ausgebildeter Prepregs möglich. In der Regel wird man
30 für die äußeren Lagen das hochwertigere Material
wählen.

Die als Beschleuniger ausgewählten und eingesetzten
speziellen polaren Lösungsmittel sollten ein Dipol-
moment von 3 oder mehr aufweisen.

T a b e l l e I

Beispiel-Nummer	1	2	3	4(v)	5(v)
Epoxidiertes Bisphenol-A (Epoxidäquivalent 220)	Gew.-T. 41	41	41		36,5
Bromiertes Epoxidharz 45% Brom- gehalt (Epoxidäquivalent 400)	Gew.-T. 41	41	41		36,5
Bromiertes Epoxidharz Bisphenol-A 20% Bromgehalt (Epoxidäquivalent 450)	Gew.-T.			97	
Härter: DDS = Diaminodiphenylsulfon DICY: Dicyandiamid	Gew.-T. 15 DDS	15 DDS	15 DDS	3 DICY	13 DDS
Novolak, freies Phenol max. 1%	Gew.-T. 10	10	10		20
Beschleuniger: DMF = Dimethylformamid EMI = 2-ethyl-4-methylimidazol BDMA = Benzyl-dimethylamin	Gew.T. 1,5 DMF	0,05 EMI	0,1 BDMA	0,2 BDMA	0,1 BDMA
Gelierzzeit der Imprägnierlösung gemessen bei 170°C	sec. 200+20	200+20	200+20	200+20	200+20
Temperatur der Imprägnieranlage	°C 180-200	180-200	180-200	180-200	150-170
Prepreg: Harzgehalt	% 40-43	40-43	40-43	40-43	40-43
Harzfluß	% 20-25	23-28	23-28	18-23	18-23
Gelierzzeit 170°C	sec. 100+20	100+20	100+20	100+20	100+20
Flüchtige Anteile	% 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabelle II

L a m i n a t e	A	B (ML)	C	D	F
Prepregs von Beispiel Nr. von Tabelle I	1	1, A	4	5	2
Anzahl der Prepregs	8	2 A(4)	2 8	8	8
Wärmedurchgang in der Aufheizphase	2-5	2-20	2-5	2-5	2-5
Bäcktemperatur	200	200	200	180	200
Bäckzeit	120	120	75-90	75-90	120
Druck	50	20	50	50	50
Tempern der Laminat 60 min	-	-	-	190	-
Größe des Laminates	1	0,2	1	1	1
Enddicke des Laminates	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

°C/min.

°C

min.

bar

°C

m²

mm

17

3508600

T a b e l l e III

L a m i n a t	A	B	C	D	E
Eigenschaft, Prüfmethode					
Lötbadbeständigkeit					
mit Cu 260°C	> 180	> 180	> 180	> 180	> 180
mit Cu 288°C	120	120	30	45	120
Brennbarkeit UL 94	VO	VO	VO	VO	VO
Aufnahme von					
N-Methylpyrrolidon	0,15	0,15	1,5	0,3	0,15
ohne Cu nach 30 min tauchen					
Glasübergangstemperatur Tg					
DSC 10°C/min Aufheizen	180	180	120	150	180
Haftkraft DIN 40802, Anlieferung	1,5	1,5	1,9	1,5	1,5
bei 260°C	0,13	0,13	0,07	0,08	0,13
Pressure Cooker Test	> 120	> 120	45	60	> 120
Thermische Ausdehnung von					
20 zu 260°C	2,7	2,7	4,5	nicht gemessen	2,7

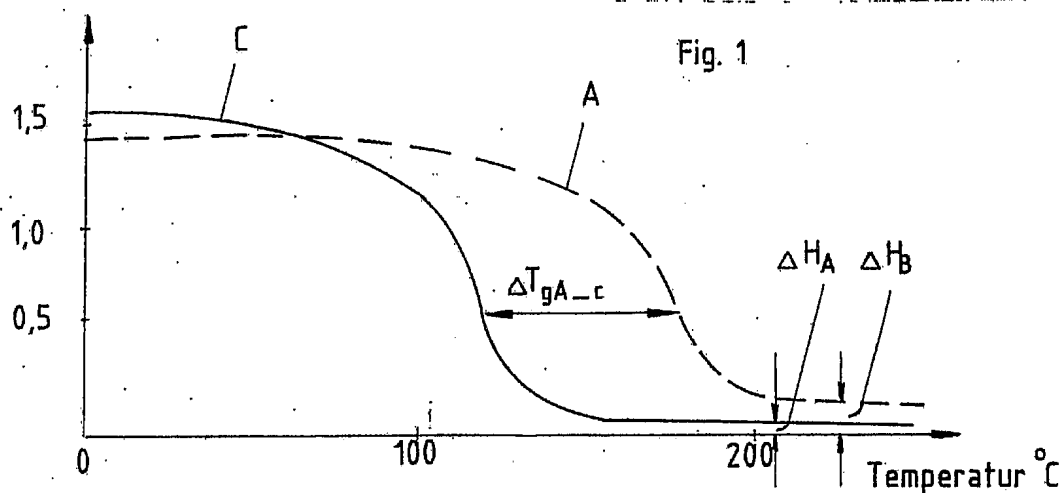
110 19

NACHGEREICHT

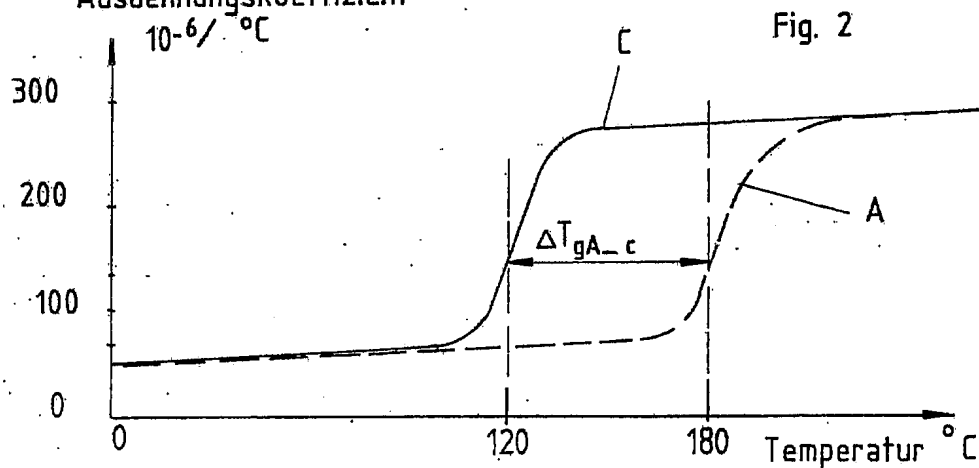
Nummer:
Int. Cl. 4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 08 600
H 05 K 1/03
11. März 1985
11. September 1986

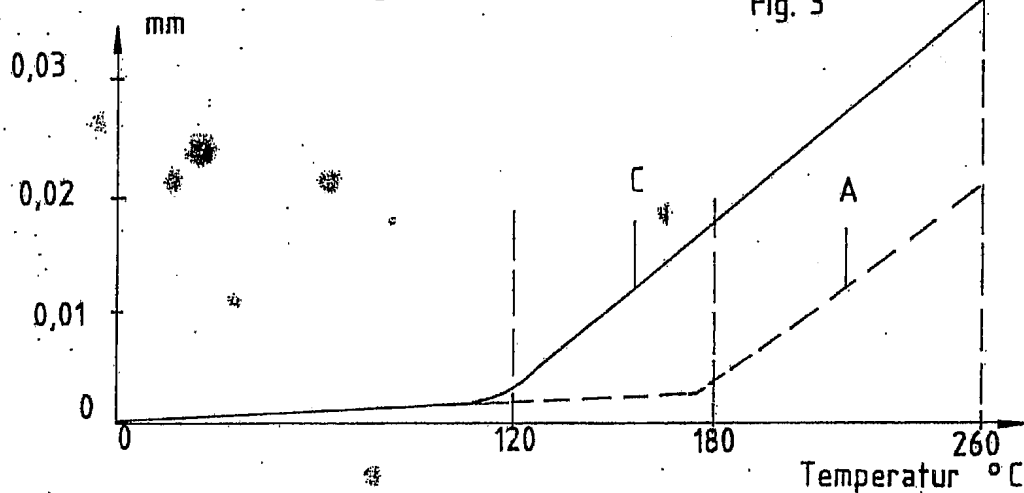
Haftkraft N/mm



Ausdehnungskoeffizient
 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$



Absolute Ausdehnung



110585

3508600

